

Performance of Granular Activated Carbon to 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Removal from Aqueous Environments

Meghdad Pirsaeheb¹, *Kiumars Sharafi¹, Abdollah Dargahi²

¹Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

²Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Islamic Azad University, Parsabad Moghan Branch, Ardabil, Iran

Received: 18 October 2011 Accepted: 15 January 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid is a well-known herbicide which can be dangerous for both human and animal health in different ways such as its presence in drinking water. This study aimed at Performance of granular activated carbon to 2-4-D removal from aqueous solution and assessing the relationship between COD and 2-4-D concentration

Materials and Methods: This study is a lab-scale study. Firstly, different 2-4-D concentrations were prepared from Stock solution (1000 mg/L), and then their CODs were measured. Optimum pH for 2-4-D removal was determined and its absorption rate at different concentrations was measured.

Results: Results showed a clear relationship between COD and 2-4-D concentration. On the other hand, COD removal increased as time elapsed, so that maximum removal 90% and 84% at initial 2-4-D concentrations of 50 and 100 mg/L were observed at contact time of 50 min respectively. Optimum pH for all concentrations was determined as 6.

Conclusion: According to present study it can be concluded that activated carbon have be up to 90% of 2-4-D removal from water environment. In addition, a significant relationship was observed between COD and 2-4-D concentration, so that direct measurement of COD can be used instead of 2-4-D measurement.

Keywords: Granular activated carbon, Toxin 2-4-D, Adsorption, Aqueous environment

*Corresponding Author: kio.sharafi@gmail.com

Tel: +98 831 8262052, Fax: +98 831 8263048

بررسی کارایی کربن فعال گرانولی در حذف سم ۴-۲- دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محیط‌های آبی

مقداد پیرصاحب^۱، کیوٹ شرفی^۲، عبدا... درگاهی^۳

نویسنده مسئول: کرمانشاه، میدان ایثار، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط kio.sharafi@gmail.com

پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۵

دریافت: ۹۰/۰۷/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: ۴-۲- دی کلرو فنوکسی استیک اسید یک علف‌کش سمی بوده که سلامت انسان‌ها و حیوانات را می‌تواند از طرق مختلف به خطر بیندازد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی کربن فعال گرانولی در حذف ۴-۲- دی از محیط‌های آبی و همبستگی بین COD با غلظت این سم است.

روش بررسی: این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. ابتدا اقدام به تهیه غلظت‌های مختلف سم از محلول استوک 1000 mg/L سم شد و سپس COD این نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. pH بهینه حذف سم توسط کربن فعال گرانولی مشخص گردیده و میزان جذب سم در غلظت‌های متغیر سم اولیه و مقادیر متفاوت کربن فعال گرانولی در pH بهینه به دست آمد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که ارتباط مستقیمی بین COD و غلظت سم وجود دارد. با افزایش زمان تماس در غلظت‌های متغیر سم، میزان حذف COD افزایش یافته است، به نحوی که حداکثر میزان حذف سم به ترتیب ۹۰٪ و ۸۴٪ در غلظت‌های اولیه 50 mg/L و 100 mg/L سم در زمان تماس ۵۰ دقیقه حاصل شد. pH بهینه برای حذف سم در تمامی غلظت‌های اولیه سم و کربن فعال گرانولی اضافه شده در $pH=6$ حاصل شد.

نتیجه‌گیری: نتیجه این بررسی نشان داد که کربن فعال گرانولی قابلیت حذف سم ۴-۲- دی تا حدود ۹۰٪ را در محیط‌های آبی دارد. همچنین بین COD و غلظت سم ۴-۲- دی ارتباط معنی‌داری برقرار بوده به طوری که می‌توان از اندازه‌گیری COD به جای اندازه‌گیری مستقیم سم استفاده نمود.

واژگان کلیدی: کربن فعال گرانولی، سم ۴-۲- دی، جذب سطحی، محیط آبی

- ۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات اپیدمیولوژی محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۲- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- ۳- کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، واحد پارس آباد مغان (اردبیل)، دانشگاه آزاد اسلامی

مقدمه

امروزه مصرف زیاد سموم و کودهای شیمیایی در جهت افزایش میزان محصولات کشاورزی در تمامی نقاط جهان، یک معضل عمده زیست محیطی و بهداشتی به حساب می‌آید که از راه‌های مختلف از جمله دفع فاضلاب‌ها، شست‌وشوی مستقیم آفت‌کش استفاده شده، زه‌کش فعالیت‌های کشاورزی و غیره می‌تواند وارد خاک شده و از آن طریق به دیگر بخش‌های محیط زیست منتقل شود. جذب توسط گیاهان و ورود به زنجیره غذایی، انتقال توسط باد یا قطرات حاصل از اسپری آن به مسافت‌های طولانی‌تر از منبع استفاده و ورود به بدنه آب‌های سطحی و زیرزمینی از موارد انتقال محسوب می‌شود (۱).

ورود سموم به منابع تامین آب شرب می‌تواند اثرات زیان‌بار بر سلامت انسان داشته باشد که میزان بروز اثرات زیان‌بار بستگی به نوع سم، زمان استفاده، مدت مواجهه، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن دارد (۲). ۲-۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید (۲-۴ دی) یک علف‌کش معروف و سمی از گروه فنوکسی استیک اسیدها با ویژگی‌های آروماتیک ضعیف بوده که از مشتقات محلول آن معمولا در سرتاسر جهان به طور گسترده برای از بین بردن علف‌های هرز پهن برگ در کشاورزی و همچنین در پارک‌ها و مراتع استفاده می‌شود، به طوری که براساس آمار و ارقام وزارت کشاورزی در رتبه‌های اول مصرف قرار دارد. مطالعات مختلف نشان می‌دهد که سم ۲-۴ دی، سلامت انسان‌ها و حیوانات را می‌تواند از طریق مواجهه با هوا، خاک، مواد غذایی و آب آشامیدنی آلوده به خطر بیندازد (۳). بنابراین ضرورت دارد باقی‌مانده این سم در محیط زیست با روش‌های مناسب حذف و زدایش شود. مطالعاتی در خصوص حذف سم ۲-۴ دی در منابع آبی با استفاده از روش جذب سطحی (۴و۵)، فرایندهای گوناگون اکسیداسیون پیشرفته شامل واکنش فنتون (۶)، فوتو-فنتون (۷)، فرایند UV/H₂O₂ (۸و۹)، (۱۰) UV/TiO₂ و آنودیک فنتون (۱۱) انجام شده است. در سیستم‌های تامین آب (خصوصا تصفیه خانه‌های

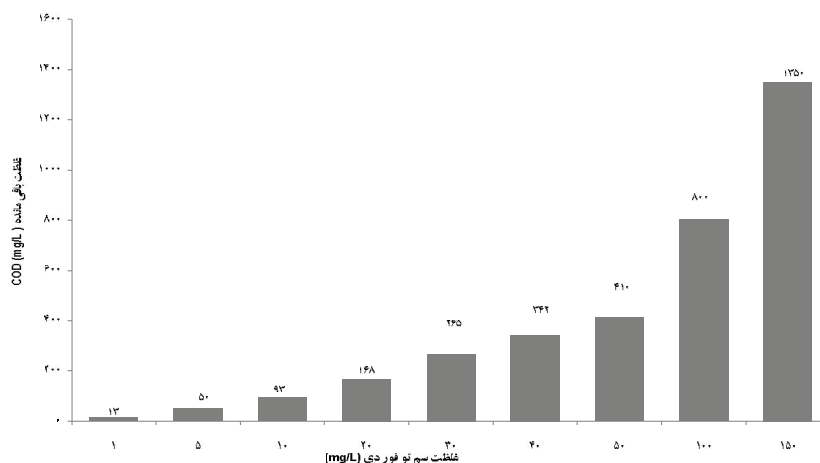
آب) بایستی تمهیداتی برای حذف این سم در صورتی که مقادیر آن بیش از حداکثر مجاز برای شرب باشد مد نظر قرار گیرد که در اکثر مواقع کربن فعال به عنوان یک گزینه مهم جداسازی سم در روش جذب سطحی می‌تواند مطرح باشد. در خصوص کارایی کربن فعال در جداسازی این سم به طور اختصاصی تحقیقات کمی در سطح جهانی صورت گرفته است و در مطالعات انجام شده فقط برخی از عوامل موثر عملی در فرایند حذف سم ۲-۴ دی و بدون توجه به استفاده از آب تصفیه‌شده برای اهداف شرب، بررسی شده است (۴و۵). از طرفی دیگر در کشور ما تاکنون تحقیقات متمرکزی در این خصوص صورت نگرفته است. دراین پژوهش سعی بر این است که کارایی کربن فعال گرانولی در حذف سم ۲-۴ دی از محیط‌های آبی با در نظر گرفتن عوامل موثر عملی (از قبیل اثر pH، غلظت سم، مقدار ماده جاذب و زمان تماس) بر فرایند جذب سطحی به منظور استفاده از آب تصفیه شده برای اهداف شرب مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به صورت توصیفی-مقطعی است. برای انجام این تحقیق ابتدا اقدام به تهیه غلظت ۱۰۰۰ mg/L سم ۲-۴ دی با استفاده از محلول ۹۸٪ خالص سم با چگالی ۱/۲ gr/cm³ ساخت شرکت سیگمای امریکا گردید. کربن فعال مور استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شده که دارای اندازه ۲/۵ میلی‌متر و فوق‌العاده خالص بود. سپس از محلول استوک، غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ mg/L سم تهیه شده و COD این نمونه‌ها به دست آمد. pH بهینه جذب سم توسط کربن فعال گرانولی در pHهای ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ و غلظت‌های ۱۰۰ و ۱۵۰ mg/L سم و نیز افزودن ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۳ گرم از کربن فعال گرانولی و قرار دادن نمونه‌ها بر روی شیکر اندازه‌گیری گردید. در مراحل بعدی غلظت‌های متغیر سم و مقادیر مختلف کربن فعال گرانولی در pH بهینه حاصل از مراحل قبلی برای دستیابی به حداکثر جذب سطحی

$\text{pH} = 6$ در یک غلظت مشخص سم و یا در مقدار مشخص جاذب) سه مرتبه مورد بررسی قرار گرفته که نتیجه آن به صورت میانگین ارایه شده است. روش اندازه‌گیری COD به روش رفلکس بسته و توسط راکتور COD مدل HACH انجام شد و همچنین برای اندازه‌گیری pH از دستگاه meter pH طبق روش‌های استاندارد استفاده گردید (۱۲).

برای تعیین میزان همبستگی بین COD و غلظت سم از آزمون تعیین ضریب همبستگی پیرسون و برای نشان دادن اختلاف معنی داری بین راندمان‌های حاصل در حذف سم براساس مقادیر مختلف هر متغیر (pH ، زمان تماس، غلظت اولیه سم و مقدار جاذب) از آزمون ANOVA یک طرفه با استناد به سطح معنی‌داری $\alpha = 0.05$ استفاده شد.



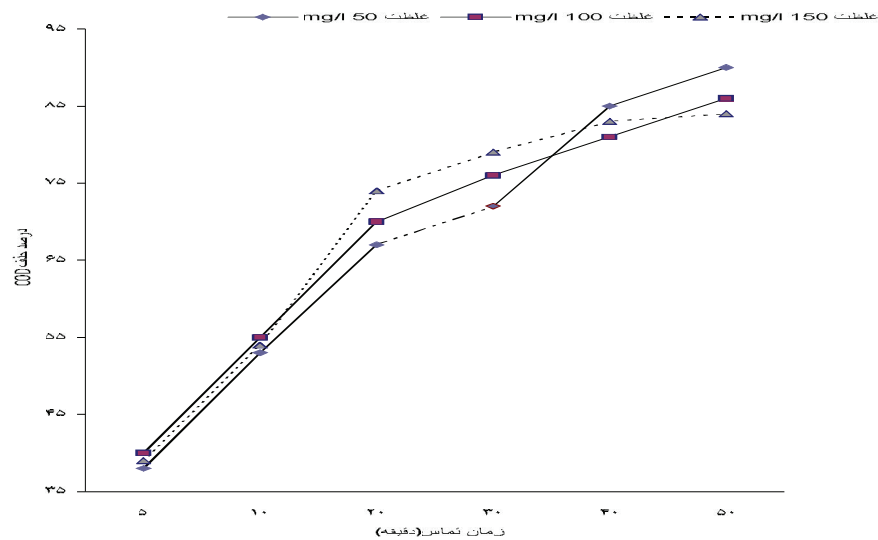
شکل ۱: ارتباط غلظت سم ۲-۴ دی با میزان COD آنها

COD حذف شده در pH های ۶ و ۷ با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم 150 mg/L ، شکل ۵ میزان COD حذف شده با مقادیر متفاوت کربن فعال و سم را ارایه می‌نمایند. نتایج آزمون آماری ANOVA یک طرفه با استناد به سطح معنی‌داری $\alpha = 0.05$ نشان می‌دهد که بین میزان راندمان‌های حاصل برای مقادیر مختلف هر یک از متغیرهای بررسی شده

سم و مقدار بهینه افزایش کربن فعال گرانولی مورد سنجش قرار گرفت. برای تعیین مدت زمان بهینه به 6 mg/L بشر ۵۰، ۱۰۰ و 150 mg/L سم ۲-۴ دی و 3 mg/L کربن فعال گرانولی در زمان‌های تماس به ترتیب ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه اضافه گردید و توسط شیکر محتویات بشرها کاملاً به هم زده شد. در مرحله بعد به 5 mg/L بشر ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ سم ۲-۴ دی و ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و 10 mg/L کربن فعال در $\text{pH} = 6$ اضافه گردیده و مقدار COD آنها اندازه‌گیری شد. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم 0.1 N نرمال استفاده شد. تعداد کل نمونه‌های انجام شده در این مطالعه ۳۷۵ نمونه بوده که پس از انجام هر آزمایش، COD نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. هر متغیر در هر شرایط آزمایش (مثلاً

یافته ها

نتایج آزمایشات انجام گرفته به طور خلاصه در شکل‌های ۱-۵ نشان داده شده است. شکل ۱ ارتباط بین COD و غلظت سم ۲-۴ دی، شکل ۲ اثر زمان تماس بر میزان حذف COD با استفاده از کربن فعال گرانولی در غلظت‌های مختلف سم، شکل ۳ میزان COD حذف شده در pH های مختلف با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم 100 mg/L ، شکل ۴ میزان

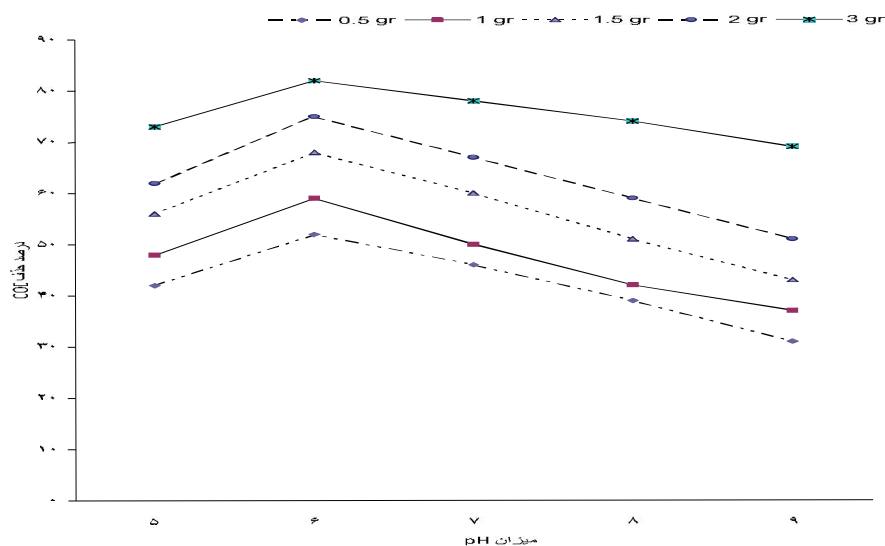


شکل ۲: اثر زمان تماس بر میزان حذف COD در غلظت‌های مختلف سم با استفاده از ۳ گرم کربن فعال گرانولی

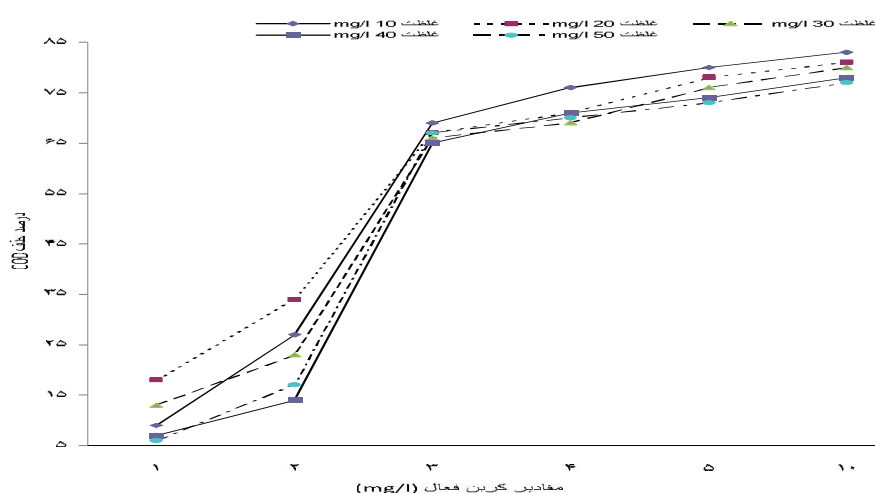
بحث

نتایج بیانگر آن است که با افزایش میزان سم ۲-۴-دی، غلظت COD افزایش یافته، به طوری که همبستگی کامل مستقیمی بین COD و غلظت سم وجود دارد و نتایج آزمون آماری نیز

براساس شرایط آزمایش مربوط به هریک از آنها (pH، غلظت سم، مقدار ماده جاذب و زمان تماس) اختلاف معناداری وجود دارد ($P < 0.05$) و ضریب همبستگی پیرسون، بین غلظت سم و مقدار COD، ۹۹/۸٪ حاصل شد.



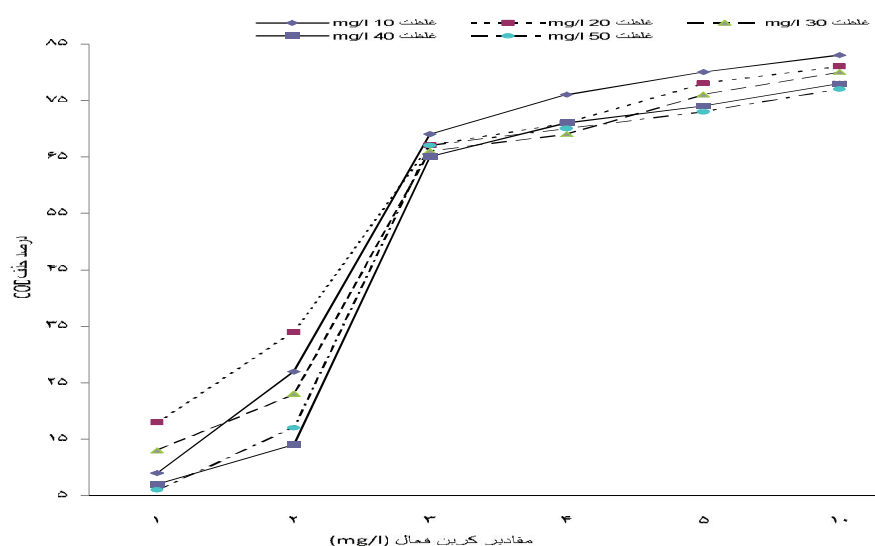
شکل ۳: میزان حذف COD شده در pH های مختلف با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم ۱۰۰ mg/L



شکل ۴: میزان COD حذف شده در pH ثابت ۶ و ۷ با مقادیر ثابت کربن فعال و غلظت سم ۱۵۰ mg/L

غلظت ۱۰۰ mg/L معادل ۸۴٪ می‌باشد. مطالعه Buenroostro و همکاران نشان داد که میزان حذف سم ۲-۴ دی توسط بیوراکتور غشایی با افزایش زمان تماس، افزایش یافته که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد (۱۳). نتایج تحلیل حاصل از آزمون آماری ANOVA یک طرفه نشان داد که میزان کارایی جاذب در حذف سم در غلظت ثابت سم اولیه ۱۰۰ mg/L

مبین این موضوع است. بنابراین می‌توان از آزمایش COD برای اندازه‌گیری باقی‌مانده سم در این تحقیق استفاده نمود. با افزایش زمان تماس در تمامی غلظت‌های سم ۲-۴ دی، میزان حذف سم افزایش یافته است. بیشترین میزان حذف در زمان تماس ۵۰ دقیقه بوده به طوری که در این زمان تماس میزان حذف سم در غلظت ۵۰ mg/L حدود ۹۰٪ و در



شکل ۵: میزان COD حذف شده با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت‌های مختلف سم

تشکر و قدر دانی

مولفین این مقاله بر خود لازم می‌داند از زحمات تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکر و قدردانی نمایند.

و در pH های مختلف و مقادیر متفاوت کربن فعال یکسان نبوده و اختلاف معناداری را نشان می‌دهد ($P < 0.05$) به طوری که pH بهینه برای حذف سم ۲-۴ دی در تمامی مقادیر متفاوت کربن فعال گرانولی اضافه شده، $pH = 6$ بوده که بیشترین میزان حذف در pH مذکور معادل ۸۲ درصد و در ۳ گرم جاذب حاصل شد. مطالعه Diaz-Flores و همکاران در خصوص حذف سم ۲-۴ دی توسط کربن فعال پارچه‌ای pH های ۴، ۶، ۸ و ۱۰ نشان داد که بیشترین حذف سم در pH برابر ۴ می‌باشد (۱۴). مطالعه Buenroostro و همکاران در خصوص حذف سم ۲-۴ دی توسط بیوراکتور غشایی با بستر آکنده از کربن فعال گرانوله در pH های ۶، ۷، ۸ نشان داد که بیشترین حذف سم در pH برابر ۸ می‌باشد (۱۳). دلیل عمده اختلاف در این پژوهش‌ها به روش حذف سم برمی‌گردد، به طوری که در مطالعه بیوراکتور غشایی حذف سم به طریق بیولوژیکی بوده و میکروب‌ها در pH خنثی و تا حد کمی قلیایی بیشترین تجزیه مواد آلی را انجام می‌دهند.

نتیجه گیری

بررسی اثر همزمان تغییر غلظت سم و کربن فعال گرانولی بر کارایی حذف سم توسط سیستم جذب سطحی نشان داد که با افزایش غلظت سم، میزان جذب در یک مقدار مشخص کربن فعال اضافه شده تغییر زیادی نداشته ولی چنانچه مقدار کربن فعال گرانولی نیز افزایش یابد، میزان جذب سم و در نتیجه حذف آن روند افزایشی پیدا می‌کند. طبق مطالعات Chingombe و همکاران، Aksu و kabaskal و همچنین Diaz-Flores و همکاران که از کربن فعال برای جذب سم ۲-۴ دی از آب استفاده کرده بودند، مشاهده گردید که کربن فعال برای جذب این سم کارایی مناسبی دارد (۴، ۵ و ۱۴).

منابع

1. Hicham E H, Bakouri Morillo J, Ouassini A. Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. *Journal of Hydrology*. 2008; 353: 335-342.
2. Fireston J A, smith-weller T, Fraklin G S, Wanson P. Pesticides and risk of Parkinson disease: A population-based case- control study. *Archives of Neurology*. 2005; 62: 91-95.
3. Balague C E, Ruiz C S, Rey R. Effect of herbicide 2,4- dichlorophenoxyacetic acid on uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors, *Journal of Toxicology*. 2002; 177:143-155.
4. Aksu Z, Kabasakal E. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Journal of separation and purification*. 2008; 35: 223-240.
5. Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *Journal of colloid and interface science*. 2006; 297: 434-442.
6. Pignatello J. Dark and Photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Journal of Environmental science & Technology*. 1992; 26: 944-951.
7. Sun Y F, Pignatello J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. *Journal of colloid and interface science*. 1993; 27: 304-310.
8. Alfano O M., Brandi R J and Cassano A E. Degradation kinetics of 2, 4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Journal of Chemical Engineering*. 2001; 82: 209-218 .
9. Chu W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H_2O_2 process. *Journal of Chemosphere*. 2000; 44: 935-941.
10. Robert A N. *The Wiley Encyclopedia of Environmental pollution and clean up*. 3th ed. New York:John Wiley & Sons; 1999.
11. Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Journal of Water Research*. 2000; 34: 2253-2262.
12. APHA, AWWA, WPCF. *Standard method for the examination of water and wastewater*. 19th Ed, Washington. D.C, 2005.
13. Buenrostro-Zagal J F, Ramirez-Oliva A, Caffarel-Méndez S. Treatment of a 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Journal of Water Science and Technology*. 2000; 42:185-192.
14. Diaz-Flores P E, Leyva-Ramos R, Rangel-Mendez J R, Michel Ortiz M, Guerrero-Coronado R M, Mendoza-Barron J. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. *Journal of Environmental Engineering and Management*. 2006; 16: 249-257 .